

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-294547

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月22日

B 32 B 27/30

B 29 C 61/06

C 08 J 5/18

7/04

C E S

C E S

C-8115-4F

7446-4F

7258-4F

P-7446-4F

審査請求 未請求 発明の数 5 (全7頁)

⑮ 発明の名称 熱収縮性重合体遮断フィルム

⑯ 特 願 昭62-59100

⑰ 出 願 昭62(1987)3月16日

優先権主張 ⑱1986年3月17日⑲米国(U S)⑳839921

㉑1986年4月28日㉒米国(U S)㉓859204

⑳ 発 明 者 ダン・サウ・チエオ アメリカ合衆国デラウェア州19810ウilmington・チャ  
ン・フォン ベルクレスト 3㉔ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウilmington・マーケッ  
ン・デ・ニモアス・ア ストリート 1007  
ンド・カンパニー

㉕ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

熱収縮性重合体遮断フィルム

## 2 特許請求の範囲

1. 少なくとも一方の面を塩化ビニリデン共重合体で被覆された配向した収縮性のポリオレフィンフィルムから実質的に構成され、縦方向(機械軸方向)又は横方向のいずれか又は両方に少なくとも20%収縮することができることを特徴とする熱収縮性遮断フィルム。

2. 該塩化ビニリデン共重合体が約85ないし96重量%の塩化ビニリデンを含む特許請求の範囲1項記載のフィルム。

3. 該塩化ビニリデン共重合体が約88ないし92重量%の塩化ビニリデンを含む特許請求の範囲2項記載のフィルム。

4. 該ポリオレフィンフィルムが1ないし4%のエチレンを含むプロピレン/エチレン共重合体のフィルムである特許請求の範囲1項記載のフィルム。

5. 被覆を行う前の該ポリオレフィンフィルムの表面エネルギーが約40ないし55ダイン/cmである特許請求の範囲1項記載のフィルム。

6. 該塩化ビニリデン共重合体被覆の重量が約1ないし10 g/m<sup>2</sup>である特許請求の範囲1項記載のフィルム。

7. 該塩化ビニリデン共重合体被覆の重量が約2.5ないし5 g/m<sup>2</sup>である特許請求の範囲6項記載のフィルム。

8. 該ポリオレフィンフィルムが1ないし4%のエチレンを含むプロピレン/エチレン共重合体のフィルムであり、該塩化ビニリデン共重合体が約88ないし92重量%の塩化ビニリデンを含み、且つ該塩化ビニリデン共重合体被覆の重量が約2.5ないし5 g/m<sup>2</sup>である特許請求の範囲1項記載のフィルム。

9. 特許請求の範囲1項記載のフィルム中に物品を包み込み、包装された物品を約100ないし130℃の温度に該フィルムが最高約10-35%量まで収縮するのに十分な時間にわたって暴露

することを特徴とする物品の包装方法。

10. 少なくとも35ダイン/cm<sup>2</sup>の表面エネルギーを有する配向したポリオレフィンフィルムの少なくとも一方の側に塩化ビニリデン共重合体の水性分散物を塗布し、フィルムの温度を少なくとも約50℃に上げ且つ実質的に全ての水分を除去するのに十分な温度と時間、該被覆したフィルムを熱に暴露することを特徴とする熱収縮性遮断フィルムの製造方法。

11. 該塩化ビニリデン共重合体が約85ないし96重量%の塩化ビニリデンを含む特許請求の範囲10項記載の方法。

12. 該塩化ビニリデン共重合体が約88ないし92重量%の塩化ビニリデンを含む特許請求の範囲11項記載の方法。

13. 該ポリオレフィンフィルムが1ないし4%のエチレンを含むプロピレン/エチレン共重合体のフィルムで特許請求の範囲10項記載の方法。

14. 被覆を行う前、該ポリオレフィンフィルムが約40ないし55ダイン/cm<sup>2</sup>の表面エネルギー

を持つように処理される特許請求の範囲10項記載の方法。

15. 塩化ビニリデン共重合体の水性分散物が約35ないし45重量%の固形分を含む特許請求の範囲10項記載の方法。

16. 該塩化ビニリデン共重合体が乾燥被覆物として約2.5ないし50 g/m<sup>2</sup>の重量で塗布される特許請求の範囲10項記載の方法。

17. 該ポリオレフィンフィルムが1ないし4%のエチレンを含むプロピレン/エチレン共重合体のフィルムでありそして約40ないし55ダイン/cm<sup>2</sup>の表面エネルギーを有し、且つ該塩化ビニリデン共重合体が約88ないし92重量%の塩化ビニリデンを含む特許請求の範囲10項記載の方法。

18. 特許請求の範囲10項記載の方法によって製造されたフィルム。

19. 特許請求の範囲17項記載の方法によって製造されたフィルム。

### 3 発明の詳細な説明

#### 発明の技術的背景

本発明は少なくとも一方の側を塩化ビニリデン共重合体で被覆された配向性ポリオレフィンの収縮性フィルムからなる熱収縮性遮断フィルムに関する。

長年の間酸素及び湿気を遮断する性質を有する熱収縮性フィルムを得る必要性は周知であった。熱収縮性フィルムは、フィルムがその内容物である製品の回りにきちんと密着し、それにより魅力的な外観を持った包装を与える必要がある包装用として用いられている。このような包装の多くは傷み易い食品包装用として用いられることが多いので、包装材料が食品を酸素及び湿気から保護する遮断材となり得る包装材料が望ましいことは明らかである。

塩化ビニリデン共重合体(VDC共重合体)からなるフィルムは酸素、二酸化炭素及び湿気に対して透過性が小さいことが知られており、従って良好な遮断フィルムである。VDC共重合体は65ないし96重量%の塩化ビニリデン及び4ないし

35重量%の一種又は多種のコモノマー、例えば塩化ビニル、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、又はアクリル酸メチルとの共重合体であり、一般にサララン(saran)と称している。ここで用いられるVDC共重合体という言葉は、ターポリマーをも同様に包含するものである。VDC共重合体の遮断的性質は、共重合体中の塩化ビニリデン含量が増加するにつれて増大する傾向がある。従って少なくとも約85重量%、そして好適には少なくとも約90重量%の塩化ビニリデンコモノマーを含むVDC共重合体が、高い遮断的性質を得るためには特に必要とされる。しかし一般にVDC共重合体の塩化ビニリデン含量が増加するにつれて、VDC共重合体の結晶性の度が増大し、衝撃強度が小さくて一層脆いフィルムを与えることになる。例えば約5%のアクリロニトリルを含む塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体は、破断点伸びが15%より小さいので、壊れて破片とせずには該共重合体を折り曲げることができない程脆いことが特徴であるといえる。かような脆

いが遮断性の高いフィルムを、例えば15ないし40%まで収縮する必要のあるフィルムに組み込む際には多くの問題がある事は明らかである。

優れた遮断的性質のために、VDC共重合体を熱収縮性フィルムに組み込むために多くの試みが為されている。今までの所これらの試みの大多数は最低三層を持った同時押出し、又は積層構造を含むものである。数例を下記の特許に見出すことができる：米国特許第4,542,075号；米国特許第4,501,780号、米国特許第4,456,646号；米国特許第4,448,792号；米国特許第4,436,778号；米国特許第4,390,587号；米国特許第4,207,363号；及び米国特許第4,018,337号。これらの特許に開示された各々のフィルムにおいて、VDC共重合体は三層又は多層構造の内側層に含有されている。

構造物を成形するに際してVDC共重合体が同時押出しもされておらず、積層されてもいないような、VDC共重合体を組み込んだ熱収縮性遮断

る。前に列挙した特許と同じく、これらの三件の特許においても、VDC共重合体層はフィルム構造中において少なくとも二つの他の重合体の層の中間に常に位置している。

#### 本発明の要約

少なくとも一方の側をVDC共重合体で被覆された配向した(oriented)収縮性ポリオレフィンフィルムから主として構成された新規熱収縮性遮断フィルムが今や見出だされた。試験結果によればVDC共重合体の被覆は、ポリオレフィンフィルムの酸素及び湿気遮断性を夫々300倍及び2倍も多く改善する役に立つことが示されている。驚くべきことには、普通の分散液塗布槽(dispersion coating tower)において遮断フィルムが製造でき、その際フィルムは無視できる程度の収縮でできて、60℃又はそれより高い温度へも達することができる。該二層フィルムは一方の側又は別な側にカール(curl)が生じることがなく、従って多くの二層フィルムに共通した問題を避けることができる。又これらの遮断フィルムの光学的性質及び

フィルムを開示した特許として三件しか知られていない。フランス特許第2,450,205号は少なくとも三層からなり、且つ好適には五層からなる接着剤を用いた構造を有するバリヤー・バッグ(barrier bag)を開示している。基本的材料は照射され、配向された(熱収縮性の)ポリエチレンである。遮断層は接着剤を用い、又は用いずに水溶液から被覆されたVDC共重合体である。ポリエチレンの第三層は遮断層上に積層されて包装材料として完結したものとなっている。非常に類似した構造が英国特許明細書第1,591,423号に開示されており、VDC共重合体被覆層をその上に有するポリエチレンの第一の層、及び遮断層に密着されたポリエチレンの第二の層の積層物を備えている。英国特許明細書第1,591,424号は多層構造物を開示しており、好適な構造物は接着剤を加えた七層構造であるとしている。VDC共重合体は可能な遮断層であるが、ナイロン-6及びエチレンと酢酸ビニルの共重合体の加水分解物との配合物よりは好適ではないと述べられてい

スリップ(slip)性は、横方向又は縦方向のいずれか又は両方に35%も高い水準まで収縮した時でも許容される程度にある。これはVDC共重合体、特に高い(85重量%及びそれ以上)塩化ビニリデン含量を有する高遮断性VDC共重合体の周知の脆弱性(脆弱性)の見地からすると、極めて驚くべきことである。該共重合体が亀裂、チャッピング(chipping)、剥離及び白化してその結果機能性を失うようなことなく、上記の程度まで収縮することができることは予想されていなかった。このことは、多くの二層フィルムがカールする傾向と併せて、従来技術の従ての使用法が、VDC共重合体が支持体としての他の重合体層の間に置かれた理由であると信じられる。

このフィルムは酸素、香気又は湿気の保護を必要とする製品の収縮包装(shrink overwrap)用として使用することができる。この例として冷凍アントレ(entrees)、クッキー、セリアル食品(cereals)、焼き物、保存用スープ、風味飲料(flavored drink)、チーズ及び石鹸が挙げられる。遮断

性は製品の保存寿命を延ばし、製品の風味・香気を確保し、且つ望ましくない臭いが包装物中に侵入するのを防ぐことができる。このフィルムの収縮的特性はタンパー・エヴィデンス(tamper evidence)、種々の形状への適合性及び一括包装性能等の他の利点を更に付加するものである。

#### 本発明の詳述

本発明の遮断収縮性フィルムを製造する際の基材フィルムとして用いられる熱収縮性ポリオレフィンフィルムは、当該分野では周知である。適当なフィルムはポリエチレン(高密度、中間又は線状低密度)、ポリプロピレン及びプロピレン-エチレン共重合体及びエチレン-酢酸ビニル共重合体及び上記の相互の任意のものの配合物を含む。1ないし4%のエチレンを含むピロピレン/エチレン共重合体が好適である。

ポリオレフィンフィルムが或程度の熱に暴露された時に収縮する性質は、製造の際のフィルムの配向から生起する。フィルムの加熱温度は重合体によって異なるが、通常室温以上であって、重合

表面を処理することによって最も良好な付着が得られるが、表面エネルギーの水準を35ダイン/cm<sup>2</sup>まで下げても適格な結果が達成できる。好適にはフィルムのエネルギー水準は、約45ないし55ダイン/cm<sup>2</sup>である。当該分野で周知の方法、例えばコロナ放電処理、電気接触(electro contact)処理又は火炎処理によって表面処理が達成される。

ポリオレフィン基材フィルム上に被覆されるVDC共重合体は前述の通りである。好適には高密度遮断性VDC共重合体、即ち85%ないし96%、且つより好適には90%ないし96%のポリ塩化ビニリデンを含有する共重合体を使用される。最も好適な塩化ビニリデン含有範囲は88ないし92%である。VDC共重合体は、被覆物重量が約1ないし10g/m<sup>2</sup>、好適には2.5ないし5g/m<sup>2</sup>となるよう被覆される。

VDC共重合体は一般に水中に約35ないし45重量%のVDC共重合体固形物を含む分散物からフィルム上に被覆される。ラウリル硫酸ナトリ

体の溶融温度以下である該フィルムの配向温度範囲まで加熱される。次いでフィルムを配向させるために、横断方向又は横方向及び長手方向又は縦方向に延伸される。一般に本発明のフィルムは横方向(TD)又は縦方向(MD)のいずれか一方又は両方向に、その始めの寸法の約2ないし7倍に延伸される。本発明の好適なプロピレン-エチレンフィルムは一般にその始めの寸法の約5×3.5(TD×MD)に延伸される。延伸された後にフィルムを急冷するために迅速に冷却し、かくしてフィルムの分子をその配向状態に凍結させる。加熱の際、配向応力は緩和され、そしてフィルムは収縮して、その始めの未配向の寸法まで戻り始めることになる。

ポリオレフィンフィラメントは実質上非極性であるから、フィルムにVDC共重合体被覆を直接かけることはできない。ポリオレフィンフィルムにVDC共重合体の被覆を付着させるには、ポリオレフィンフィルムの表面が約40ダイン/cm<sup>2</sup>の最小表面エネルギーを持つように該フィルムの

ウムのような界面活性剤及びシリカのようなスリッパ(slip)剤を湿润性及びスリップ性を改善するために添加することができる。VDC共重合体分散物は、表面処理され、配向したポリオレフィンフィルムに所望量が被覆され、次いで乾燥を速めるために、例えば通常の分散液塗布塔(dispersion coating tower)中で約10ないし20秒間輻射熱を当てる。乾燥工程中の平均フィルム温度は50°ないし100℃の温度に達することができ、事実上乾ての水(好適には99.9%)がフィルムから除去される。驚くべきことには、試験の結果によれば、この高温加熱工程の間にフィルムはいずれの方向にも5%以内しか収縮しないことが認められた。

本発明の熱収縮性遮断フィルムは、商品フィルムで密閉し、包んだ商品をフィルムの配向温度以上の温度(一般に本発明のフィルムの場合100ないし130℃の範囲)に二軸的にフィルムを収縮させるに十分な時間をかけて暴露することにより、傷み易い食料品のような商品を包装するこ

とができる。本発明のフィルムは、横方向又は縦方向のいずれか又は両方に、10%以上、好適には15%以上も収縮することができる。試験の結果によれば35%程度も大きく収縮させた際にも、フィルムの光学的性質は許容できる程度であることが認められている。収縮のパーセントを測定するためには、被覆された乾燥フィルムの寸法と、同じフィルムを少なくとも10秒間、少なくとも100℃の温度に暴露した後のフィルムの寸法とを比較する。実験的に収縮パーセントを測定する目的でかような高温暴露を行う際に便利な一方法として実施例中で使用された方法は、1"×5"のフィルム試料を一定の高温に保たれたシリコン油に浸漬する方法である。

以上開示された本発明を更に下記の実施例によって説明を加える。

#### 実施例 1

配向したポリオレフィンの収縮性フィルムの一方向の隅をサラン分散物で被覆した2層の遮断収縮性フィルムを製造した。基材フィルムは3-4%

が良好な融合と付着を有していることを示した。一般にプロピレン/エチレン共重合体の基材フィルムの酸素の透過速度(OTR)は約3800ないし4600  $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ であった。被覆をするとOTRは大きく減少した。二酸化炭素及び水蒸気の透過速度についても同じことが成立した。

このフィルムの収縮的性質は第1図に示されている。第1図、並びに第2表及び第2図に示された収縮率は縦方向及び横方向の収縮率の平均値である。光学的性質に大きく影響を与えないで収縮率が高ければ、このフィルムは遮断収縮性包装材料として魅力的なものである。

#### 実施例 2

基材フィルムの表面エネルギー水準が54ダイン/cmとなるようコロナ処理した以外は、実施例1と同じ原料及び一般的方法を用いて遮断収縮性フィルムを製造した。塔速度は628ft/分であった。乾燥塔中の平均フィルム温度は57℃であった。ホット・ロール温度は80℃であった。

この場合における“湿潤性”は優秀であり、乾燥

のエチレンを含むプロピレン/エチレン共重合体からなり、厚さ75ゲージの二軸的に配向されたフィルムで、表面エネルギー水準が約36ダイン/cmとなるようコロナ処理されたフィルムであった。分散物は塩化ビニリデン/メタクリル酸メチル/イタコン酸が重量比で90.5/8.5/1であるターポリマー、及び界面活性剤及び軟水の混合物であった。分散浴は固形分が約40ないし44%であり、フィルム形成温度は50℃以下であった。普通の分散被覆塔が用いられた。該塔の速度は568ft/分であった。塔の乾燥区域の中程のフィルム温度は60℃であった。塔の出口のホット・ロールは良好な接着を確保するために82℃に設定された。

乾燥後、フィルムは横方向に僅か3%しか収縮しないことが見出され、カールは見られなかった。しかしこの表面エネルギー水準でのサランの“湿潤性”は全体的には不十分であった。フィルムの他の性質は第1表に示されている。結晶化度(最低標準は1.15である)及び常温剥離強度は被覆後フィルムはカールすることなく横方向に僅か3.5%収縮したに留どまった。光学的性質は非常に良好であった(第1表参照)。収縮的性質は第1図に示されている。

#### 実施例 3

基材フィルムの厚さが100ゲージで、該フィルムの表面エネルギー水準が51ダイン/cmとなるようコロナ処理した以外は、実施例1と同じ原料及び一般的方法を用いて遮断収縮性フィルムを製造した。塔速度は592ft/分であった。乾燥塔中の平均フィルム温度は54℃であり、ホット・ロール温度は79℃であった。

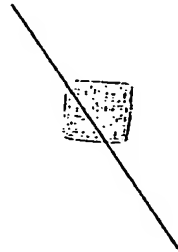
該フィルムは乾燥の間に僅か1%収縮し、第1図に見られるように、実施例2のフィルムと同じ収縮的性質を有していた。“湿潤性”には問題がなかった。他の性質は第1表に示されている。

このフィルム試料を種々の程度に熱収縮させ、その後光学的性質を測定した。第2表及び第2図に示されているこれらの結果は、優れた光学的性質が少なくとも30%の収縮率までは保存され、

少なくとも35%の収縮率までは許容できる性質が保存されることを示している。“許容性”は勿論最終用途によって異なるものである。

#### 実施例 4

実施例1-3の一般的方法に従い、ダラン[Dalran]8700(W. R. グレース[Grace]社の製品で、90.5/89.5/1の重量比の塩化ビニリデン/メタクリル酸メチル/イタコン酸の共重合体)の分散物を実施例2で使用された基材フィルム上に被覆物重量3.5 g/m<sup>2</sup>として被覆することにより遮断収縮性フィルムを製造した。塗布塔の条件は実施例2と同じであった。遮断フィルムのOTRは25.3 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dayであることが認められた。



第 1 表

	単 位	試 験 方 法	実 施 例			対 照 物*
			1	2	3	
基材フィルム厚さ	ゲージ	ASTM D374	75	75	100	100
最終フィルム厚さ	ゲージ	ASTM D374	85	83	110	100
被覆の重量	g/cm <sup>2</sup>	-	4.7	3.2	2.7	0
常温剝離強度	g/in	ASTM D903	265	183	161	-
結晶化度	-	-	1.24	1.25	1.33	-
OTR	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /day	ASTM D1434	25.6	25.5***	15.5***	4030
CO <sub>2</sub> TR	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /day	ASTM D1434	21.7	-	-	7828
WVTR	g/m <sup>2</sup> /day	ASTM E96-E	-	3.7	3.3	7.8
透明度**	%	ASTM D1746	73.5	74.0	72.2	79.0
表面光沢(20°)**	光電池	ASTM D2457	132	153	146	114
曇り度**	%	ASTM D1003	2.7	2.2	2.3	1.0
摩擦係数	被覆対被覆	ASTM D1894	0.3	0.3	0.3	0.3
引っ張り強度	KPSI	ASTM D882	-	13	16	15
曲げ剛性率	KPSI	ASTM D882	-	177	186	152
破断点伸び	%	ASTM D882	-	135	145	130

OTR-収縮した試料に関し温度30℃及び相対湿度80%において cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dayで表した酸素の透過速度  
 CO<sub>2</sub>TR-収縮した試料に関し温度24℃及び相対湿度0%において cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dayで表した二酸化炭素の透過速度  
 WVTR-温度38℃及び相対湿度90%において g/m<sup>2</sup>/dayで表した水蒸気の透過速度

\* 対照フィルムは3-4%のエチレンを含むプロピレン/エチレン共重合体の被覆されていない配向フィルムである。  
 \*\* 収縮の前  
 \*\*\* 観察された最小値

第 2 表

実施例3のフィルムの光学的性質

収縮%	透明度%	表面光沢 (光電池)	曇り度%
0	72	142	2.3
25	63	114	3.7
30	51	93	7.1
35	19	26	18.9
40	4	5	52.3

## 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明のフィルムの収縮的性質を対照(未被覆ポリオレフィン)収縮性フィルムと比較した図面である。第2図は本発明のフィルムの種々な収縮率における光学的性質を例証する図面である。

特許出願人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモア  
ス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田 島 平 吉



FIG.1

遮断収縮性フィルム対 収縮性対照フィルム, 収縮%

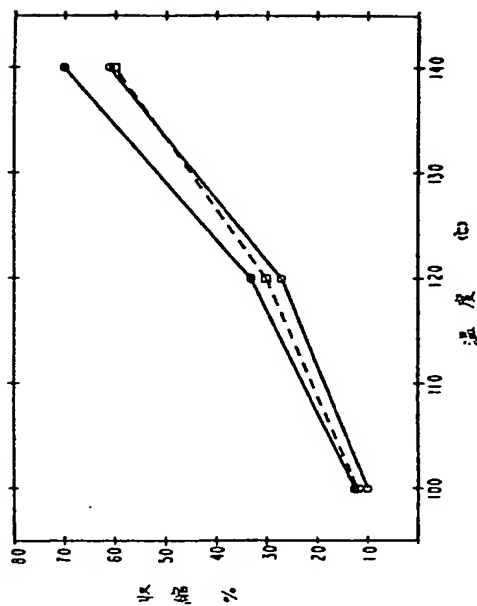


FIG.2

遮断収縮性フィルムの光学的性質対 収縮%の関係

